

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12952

(P2003-12952A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 B 47/067		C 0 9 B 47/067	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 7 D 487/22	4 C 0 5 0
C 0 7 D 487/22		498/22	4 C 0 7 2
498/22		C 0 9 B 47/073	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-193638(P2001-193638)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン色素の製造方法、フタロシアニン色素、着色組成物、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、容器

(57) 【要約】

【課題】 溶解性に優れた新規なフタロシアニン色素の製造方法及びフタロシアニン色素、該フタロシアニン色素を含む着色組成物を提供する。更に、様々な環境条件下においても記録安定性の高い、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、及び容器を提供する。

【解決手段】 溶解性基又はその前駆体が異なるフタロニトリル、および、溶解性基又はその前駆体が異なるフタル酸誘導体から選ばれる少なくとも2種類と、金属誘導体と、を反応させて得たフタロシアニン色素を製造することを特徴とするフタロシアニン色素の製造方法、及び該製造方法により得られたフタロシアニン色素、更に該フタロシアニン色素を含む着色組成物、該着色組成物を含むインク及びインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、容器。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶解性基又はその前駆体が異なるフタロニトリル、および、溶解性基又はその前駆体が異なるフタル酸誘導体から選ばれる少なくとも 2 種類と、金属誘導体と、を反応させて得たフタロシアニン色素を製造することを特徴とするフタロシアニン色素の製造方法。

【請求項 2】 前記フタロシアニン色素が、4 つのベンゼン環を有しているフタロシアニン骨格からなり、前記 4 つのベンゼン環に、ハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.4 以上である、異なる溶解性基が、それぞれ少なくとも 1 個以上存在していることを特徴とする請求項 1 に記載のフタロシアニン色素の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のフタロシアニン色素の製造方法により得られたフタロシアニン色素。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のフタロシアニン色素を含有することを特徴とする着色組成物。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の着色組成物を含有してなるインク。

【請求項 6】 請求項 4 に記載の着色組成物を含有してなるインクジェット記録用インク。

【請求項 7】 色素濃度の異なる 2 種以上のインクジェット記録用インクを備えるインクジェット記録用インクセットであって、前記インクジェット記録用インクが、請求項 6 に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項 8】 請求項 6 に記載のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料表面に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】 請求項 6 に記載のインクジェット記録用インクを収容してなることを特徴とする容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶解性が改良され、堅牢性に優れたフタロシアニン色素、及びその製造方法、前記フタロシアニン色素を含有する着色組成物、該着色組成物を含むインク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、容器に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器では CCD などの撮像素子において、ディスプレイでは LCD や PDP において、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為

に、いわゆる加法混色法や減法混色法の 3 原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢で溶解性の良い色素がなかなかないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には、環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】このようなインクジェット記録用インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系などがあり、フタロシアニン系が代表的である。

【0006】最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

① Direct Blue 86 又は Direct Blue 87 のような銅フタロシアニン色素（例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$ ： $m=1\sim4$ の混合物）

② Direct Blue 199、及び特開昭 62-190273 号、特開昭 63-28690 号、特開昭 63-306075 号、特開昭 63-306076 号、特開平 2-131983 号、特開平 3-122171 号、特開平 3-200883 号、特開平 7-138511 号等の各公報に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu

—Pc—(SO₃Na)_m(SO₂NH₂)_n: m+n=1~4の混合物}

【0007】③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号等の各公報、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン色素〔例えば、Cu—Pc—(CO₂H)_m(CONR₁R₂)_n: m+n=0~4の数〕

④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-1698210号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号等の各公報、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO 99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン色素〔例えば、Cu—Pc—(SO₃H)_m(SO₂NR₁R₂)_n: m+n=0~4の数、且つ、m≠0〕

【0008】⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号等の各公報、EP196901A2号、WO95/29208号、WO98/49239号、WO98/49240号、WO99/50363号、WO99/67334号等に記載のフタロシアニン色素〔例えば、Cu—Pc—(SO₃H)₁(SO₂NH₂)_m(SO₂NR₁R₂)_n: 1+m+n=0~4の数〕

⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号等の各公報、EP649881A1号、WO 00/08101号、WO00/08103号等に記載のフタロシアニン色素〔例えば、Cu—Pc—(SO₂NR₁R₂)_n: n=1~5の数〕

【0009】現在一般に広く用いられているDirect Blue 87又はDirect Blue 199に代表され、また前記公報等にも記載があるフタロシアニン色素は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、染料の溶解性に起因する問題が生じやすく、例えば、製造時に溶解不良が発生して製造トラブルとなったり、製品保存時や使用時に不溶物が析出して問題を起こすことも多い。特に先に述べたインクジェット記録においては、染料の析出により印字ヘッドの目詰まりや吐出不良を引き起こし、印字画像の著しい劣化を引き起こすなどの問題がある。

【0010】また、昨今環境問題として取りあげられることの多いオゾン等の酸化性ガスによっても褪色しやすく、印字濃度が大きく低下してしまうことが大きな問題となっている。

【0011】現在、インクジェット記録は使用分野が急拡大しており、一般家庭、SOHO、業務分野等で今後ますます広く使用されるようになると、様々な使用条件や使用環境にさらされる結果、シアン染料の溶解性不良に起因するトラブルが発生したり、光や環境中の活性ガスに曝されて印字画像の褪色が問題となる場合が多くなる。したがって、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス(NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)堅牢性に優れ、高い溶解性を有した色素及びインク組成物がますます強く望まれている。

【0012】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすフタロシアニン色素及びそれを含むシアンインクを捜し求めることは、極めて難しい。

【0013】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等の各公報が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。特に耐オゾンガス性に関しては指針となる色素の性質について報告された例は今までに無かった。

【0014】また、一般に、フタロシアニン色素(化合物)は、WO 00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号公報などに記載されているように、無置換のフタロシアニン化合物をスルホン化し、水溶性染料として使用する場合にはスルホン化した化合物のアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩としてそのまま使用し、油性染料に誘導する場合には、スルホン化後にスルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成したものを使用することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。そして、その混合物の中には、溶解性が低い成分、例えばフタロシアニン核に対して1つあるいは2つしかスルホン化されていない成分が混入することとなり、水溶性染料として使用する場合でも油性染料に誘導する場合でも、溶解性が不十分となり易く、溶解性の改善が望まれている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の第一の目的は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有

し、溶解性に優れた新規なフタロシアニン色素の製造方法、及び該製造方法により得られたフタロシアニン色素、該フタロシアニン色素を用いた着色組成物を提供することである。本発明の第二の目的は、前記着色組成物を含み、インク保存安定性および目詰まり回復性に優れ、良好な色相を有し、更に光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して、堅牢性の高い画像を形成することが出来る、様々な環境条件下で使用されても記録安定性の高い、インク、インクジェット記録用インク、該インクジェット記録用インクからなる、インクジェット記録用インクセット、前記インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、及び前記インクジェット記録用インクを収容する容器を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と溶解性を有し、且つ光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高いフタロシアニン色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない、特定の合成法で合成された特定の構造のフタロシアニン色素により、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0017】＜1＞ 溶解性基又はその前駆体が異なるフタロニトリル、および、溶解性基又はその前駆体が異なるフタル酸誘導体から選ばれる少なくとも2種類と、金属誘導体と、を反応させて得たフタロシアニン色素を製造することを特徴とするフタロシアニン色素の製造方法である。

【0018】＜2＞ 前記フタロシアニン色素が、4つのベンゼン環を有しているフタロシアニン骨格からなり、前記4つのベンゼン環に、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上である、異なる溶解性基が、それぞれ少なくとも1個以上存在していることを特徴とする＜1＞に記載のフタロシアニン色素の製造方法である。

【0019】＜3＞ ＜1＞又は＜2＞に記載のフタロシアニン色素の製造方法により得られたフタロシアニン色素である。

＜4＞ ＜3＞に記載のフタロシアニン色素を含有することを特徴とする着色組成物である。

【0020】＜5＞ ＜4＞に記載の着色組成物を含有してなるインクである。

＜6＞ ＜4＞に記載の着色組成物を含有してなるインクジェット記録用インクである。

【0021】＜7＞ 色素濃度の異なる2種以上のインクジェット記録用インクを備えるインクジェット記録用インクセットであって、前記インクジェット記録用インクが、＜6＞に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。

【0022】＜8＞ ＜6＞に記載のインクジェット記

録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料表面に画像を記録することを中心とするインクジェット記録方法である。

＜9＞ ＜6＞に記載のインクジェット記録用インクを収容してなることを特徴とする容器である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【フタロシアニン色素の製造方法、フタロシアニン色素】本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、溶解性基又はその前駆体を予め導入したフタロニトリル（ α -フタロニトリル）および溶解性基又はその前駆体を予め導入したフタル酸誘導体（以下、フタロニトリルおよびフタル酸誘導体を「フタル酸誘導体」という）と、金属誘導体と、を反応させてフタロシアニン色素を製造する方法である。この製造方法は、原料であるフタル酸誘導体に溶解性基もしくはその前駆体を予め導入させるので、得られるフタロシアニン色素の構造中に、例えば4つのベンゼン環に漏れなく溶解性基もしくはその前駆体を導入したり、望みの溶解性基を特定の数だけ導入することができる。さらには後述するように、電子吸引性の溶解性基を導入することで酸化電位を高く（貴に）調整できる。このため、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、溶解性に優れたフタロシアニン色素を製造することができる。

【0024】更に、本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、前記溶解性基又はその前駆体が異なっている、少なくとも2種類のフタル酸誘導体を用いていることを特徴としている。これにより、使用したフタル酸誘導体の仕込み比率から決まる分布を持った、溶解性基の種類と結合位置が異なるフタロシアニン色素の混合となるため、さらに溶解性が向上する。よって、本発明はフタロシアニン色素の溶解性改良方法をも提供する。この結果、本発明のフタロシアニン色素を用いたインクジェット記録用インクは、保存安定性および目詰まり回復性が向上する。

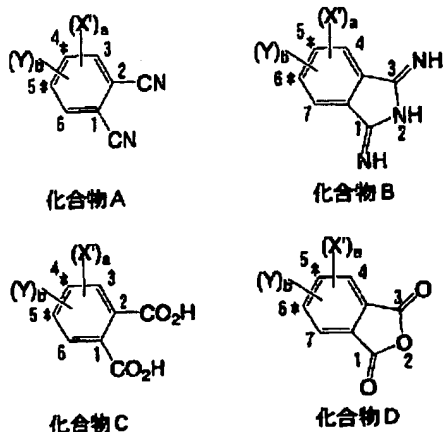
【0025】本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、好適には、原料となるフタル酸誘導体として、フタロニトリル系化合物（下記化合物A）、ジイミノイソインドリン系化合物（下記化合物B）、フタル酸系化合物およびその塩（下記化合物C）、無水フタル酸系化合物（下記化合物D）を用いることが出来る。

【0026】溶解性基又はその前駆体が異なる少なくとも2種類のフタル酸誘導体と、金属誘導体として下記一般式（I）で表される金属誘導体と反応させて、フタロシアニン色素を合成することができる。また、原料となるフタル酸誘導体としての化合物A～DにおけるX'が溶解性基の前駆体である場合、フタロシアニン環を形成後溶解性基に変換することで、本発明のフタロシアニン

色素を合成することができる。

【0027】

【化1】



【0028】一般式(1) : $M-(Z)_d$

【0029】前記化合物A~Dにおいて、 X' は溶解性基もしくはその前駆体を表す。前記一般式(1)において、Mは、水素原子、金属原子、またはその酸化物、水酸化物、及びハロゲン化物を表す。Zは、ハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を表す。dは、1~4の整数を表す。

【0030】原料となるフタル酸誘導体(化合物A~D)について説明する。溶解性基とは、フタルシアニン色素に溶解性を付与する置換基である。溶解性基によりフタルシアニン色素に水溶性を付与する場合には、親水性基を表す。一方、溶解性基によりフタルシアニン色素に油溶性を付与する場合には、疎水性基を表す。本発明のフタルシアニン色素は水溶性でも油溶性であってもよい。

【0031】親水性基としては、例えばイオン性親水性基もしくはイオン性親水性基が置換された置換基が挙げられる。イオン性親水性基の例としては、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および4級アンモニウムが挙げられる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましい。スルホ基、及びカルボキシル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、トリエチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0032】疎水性基としては、炭素数8から20の脂肪族基、炭素数8から20の芳香族基、並びに、それらを部分構造に有するスルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、カルバモイル基、アシル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、及びアミノ基を表す。脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アル

ケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基はフェニル基またはナフチル基である事が好ましく、フェニル基である事が特に好ましい。

【0033】また、溶解性基の前駆体とは、フタルシアニン環を形成後、反応により溶解性基に変換され得る置換基を表す。このような置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基、イミド基等の反応性置換基、若しくは、それらを置換基として有する置換基等が挙げられる。

【0034】化合物A~Dにおいて、 X' は親水性基であることが好ましく、 $-SO_2-R_1$ 又は $-SO_2NR_2R_3$ が特に好ましい。 R_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 R_2 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 R_3 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0035】化合物A~Dにおいて、aは X' の置換基数を表し、1~4の整数である。bはYの置換基数を表し、 $a+b=4$ の関係を満たす整数を表す。好ましくはaは1又は2であり、さらに好ましくは1である。aが1又は2である場合、 X' が置換する位置は、化合物A、Cでは4、5位、化合物B、Dでは5、6位(すなわち※印の位置、以降β位と呼ぶ)であることが好ましい。

【0036】化合物A~Dにおいて、Yは一価の置換基を表す。この一価の置換基の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。中で特に好ましいものは、水素原子、ハロゲ

ン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基であり、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。また、この一価の置換基が有する炭素原子の数は8未満であることが好ましい。

【0037】なお、前記各置換基がさらに置換基を有している場合の置換基としては、好ましいものとして、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基を挙げられる。

【0038】フタロニトリル系化合物（化合物A）の具体例としては、4-スルホフタロニトリル、4-（3-スルホプロピルスルホニル）フタロニトリル、4, 5-ビス（3-スルホプロピルスルホニル）フタロニトリル

が挙げられる。

【0039】ジイミノイソインドリン系化合物（化合物B）の具体例としては、3-アミノ-1-イミノ-1H-イソインドール-5-スルホン酸が挙げられる。

【0040】フタル酸系化合物およびその塩（下記化合物C）の具体例としては、トリメリット酸、4-スルホフタル酸、4-（3-スルホプロピルスルホニル）フタル酸が挙げられる。

【0041】無水フタル酸系化合物（化合物D）の具体例としては、無水トリメリット酸、4-スルホ無水フタル酸が挙げられる。

【0042】金属誘導体（一般式（I）で表される金属誘導体）を説明する。一般式（I）において、Mは、水素原子、金属原子、またはその酸化物、水酸化物、及びハロゲン化物を表す。金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。

【0043】酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₄、VCl₃、VCl₄、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。中でも、Mとしては、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。Zはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0044】一般式（I）において、Zはハロゲン原

子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を表し、dは1~4の整数を表す。

【0045】金属誘導体（一般式（I）で表される金属誘導体）の具体例としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb等のハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。さらに具体的には、塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガ

ン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0046】本発明のフタロシアニン色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。本発明の最も好ましいフタル酸誘導体、すなわちa=1で溶解性基がβ位（前記化合物A、Cでは4, 5位、B、Dでは5, 6位）に置換し、Yは水素原子、MはCuであるもの、から調製されるフタロシアニン色素は、たとえば4種類の異なるフタル酸誘導体を使用して合成する場合場合には、以下の一般式（II）で表される。

一般式（II）： $Cu-Pc-(X1)_k(X2)_l(X3)_m(X4)_n$

【0047】一般式（II）において、Cu-Pcは銅フタロシアニンを表し、k、l、m、nは仕込み比率を表す総和が4となる0以上の数字であり、X1、X2、X3、X4はβ位に置換した互いに異なる溶解性基をあらわす。

【0048】原因は詳細には不明であるが、溶解性基がβ位にのみ導入された色素は、その他のものと比較して色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。溶解性基Xや置換基Yは、この場合溶解性基Xとして電子吸引性の大きな置換基を選択の方が合成上好ましい。

【0049】以下、本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（一般式（I）で表されるフタロシアニン色素）の具体例（例示化合物1~59）を挙げるが、本発明は、これら具体例に限定されるわけではない。尚、表1~表6中のR¹、R²の欄、及び化2、化3の化学式の下部に記載の（）内の数値は、後述するハメットの置換基定数σ_p値を示す。また、化2、化3の化学式の右下部に記載の下線の付して






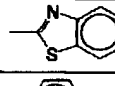




ある数値は、後述する酸化電位を示す。

*【表1】

【0050】

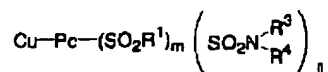
*



	R^1 (σ_p)	R^2 (σ_p)	$m : n$	酸化還元電位(V)
1	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (0.77)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (0.77)	1 : 3	1.31
2	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ (0.77)	 (0.70)	3 : 1	1.32
3	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	 (0.70)	2 : 2	1.33
4	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	 (0.70)	1 : 3	1.32
5	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$	 (0.70)	3.5 : 0.5	1.30
6	$-(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}$ (0.77)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (0.77)	2 : 2	1.30
7	$-(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}$	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1 : 3	1.30
8	 (0.77)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1 : 3	1.31
9	$-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2$	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	2 : 2	1.32
10	 (—)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1 : 3	1.35
11	 (0.68)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	2 : 2	1.34
12	 (0.68)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	2 : 2	1.31
13	 (0.68)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1 : 3	1.30
14	 (0.77)	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	3 : 1	1.34

【0051】

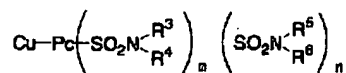
【表2】



	R^1	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{smallmatrix}$ (σ_p)	$m : n$	酸化還元電位(V)
15	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$ (0.65)	3 : 1	1.29
16	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	2 : 2	1.28
17	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	1 : 3	1.28
18	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{K}$	1 : 3	1.26
19	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	CH_3 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	2 : 2	1.25
20	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl}$ (0.65)	2 : 2	1.26
21	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}_2\text{Na}$ (0.65)	3 : 1	1.26
22	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	3 : 1	1.28
23	$-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$ (-)	3 : 1	1.29

【0052】

* * 【表3】



	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{smallmatrix}$ (σ_p)	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{smallmatrix}$ (σ_p)	$m : n$	酸化還元電位(V)
24	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	CH_3 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	3 : 1	1.18
25	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	CH_3 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$	3.5 : 0.5	1.19
26	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}$ (0.65)	3 : 1	1.20
27	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}_2\text{Na}$ (0.65)	2 : 2	1.15
28	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	3 : 1	1.19
29	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Li}$ (0.65)	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li})_2$ (0.65)	2 : 2	1.15
30	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2 : 2	1.18
31	$-\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ (0.65)	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na}$	3 : 1	1.20
32	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{K}$ (0.65)	$-\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SO}_3\text{K}$ (0.65)	2 : 2	1.18

【0053】

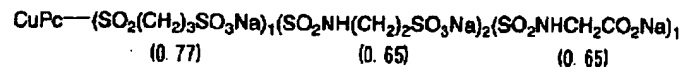
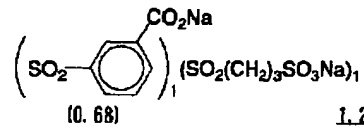
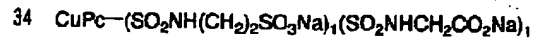
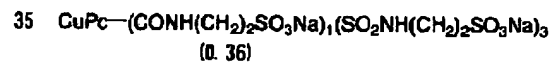
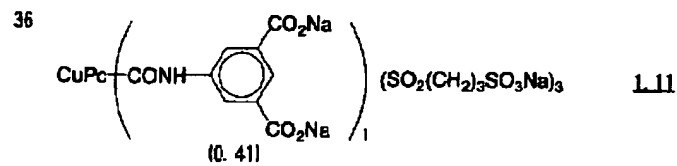
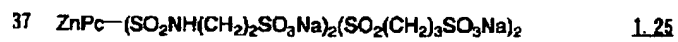
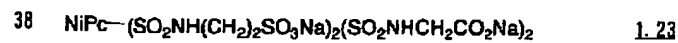
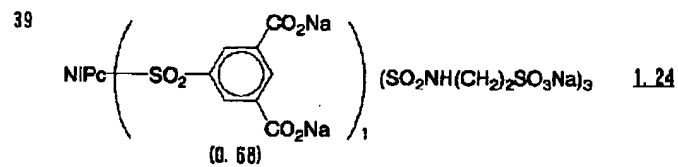
【化2】

15

16

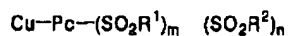
酸化還元電位 (V)

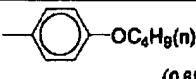
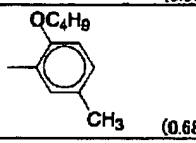
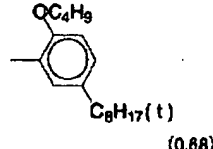
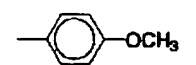
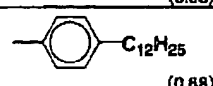
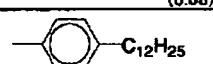
33

1.241.211.101.111.251.231.24

【0054】

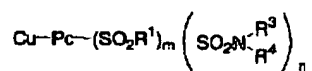
【表4】

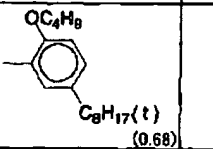
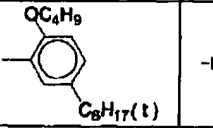


	R^1 (σ_p)	R^2 (σ_p)	$m : n$	酸化還元電位(V)
40	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(n)$ (0.77)	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$	1 : 3	1.28
41	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$ (0.77)	 (0.68)	2 : 2	1.29
42	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{15}(n)$ (0.77)	 (0.68)	1 : 3	1.30
43	 (0.68)	 (0.68)	3 : 1	1.32
44	 (0.68)	$-\text{C}_8\text{H}_9(n)$ (0.77)	2 : 2	1.30
45	 (0.68)	$-\text{C}_8\text{H}_9(n)$	1 : 3	1.30

【0055】

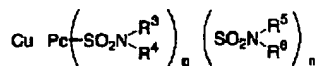
* * 【表5】



	R^1 (σ_p)	$-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$ (σ_p)	$m : n$	酸化還元電位(V)
46	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$ (0.77)	$-\text{NHCH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9(n) \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (0.65)	3 : 1	1.29
47	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$	$-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{15}(n))_2$ (0.65)	1 : 3	1.25
48	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ (0.65)	3 : 1	1.28
49	 (0.68)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (0.65)	1 : 3	1.26
50	 (0.68)	$-\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$ (0.65)	2 : 2	1.28

【0056】

【表6】

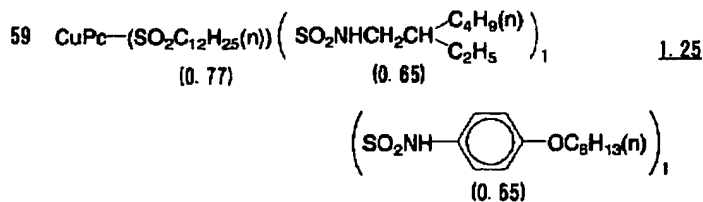
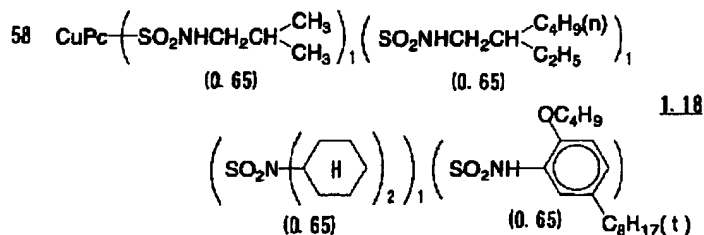
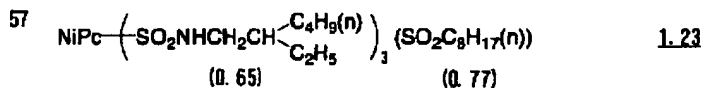
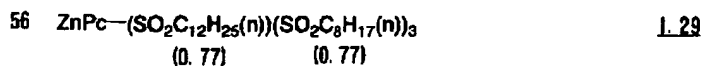


	$\text{N} \begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ (σ_p)	$\text{N} \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{array}$ (σ_p)	m : n	酸化還元電位(V)
51	$\text{NH} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n) \end{array}$ (0.65)	$\text{NH} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (0.85)	2 : 2	1.21
52	$\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9(n) \\ \\ \text{Ph} \end{array}$ (0.65)	$\text{NH} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (0.85)	2 : 2	1.19
53	$\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$ (0.85)	$\text{NH} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{17}(n) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (0.65)	3 : 1	1.18
54	$\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n)$ (0.85)	$\text{NHCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9(n) \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (0.65)	1 : 3	1.21
55	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13}(n))_2$ (0.65)	$\text{NHCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9(n) \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (0.65)	2 : 2	1.15

【0057】

* * 【化3】

酸化還元電位(V)



【0058】本発明の合成法に従えば、望みの溶解性基の組み合わせを特定の数だけ導入することができる。本発明のフタロシアニン色素の製造方法において、前記、溶解性基Xや置換基Yとして電子吸引性の大きな置換基を選択することで、得られるフタロシアニン色素の酸化電位を高く（貴に）調整でき、オゾンや一重項酸素などの活性ガス（例えば酸化性ガス）に対して反応性をより抑制することが可能となり、活性ガスに対して耐性を持つ色素を得ることができる。

【0059】このような電子吸引性を示す尺度として、

ハメットの置換基定数 σ_p 値（以下、単に「 σ_p 値」という）を用いることができ、溶解性基の σ_p 値が0.40以上であることが好ましく、より好ましくは0.45以上であり、さらに好ましくは0.50以上である。但し、溶解性基が、 σ_p 値0.4以上の場合、得られるフタロシアニン色素（原料であるフタル酸誘導体も含む）にはスルホ基は含まれ、或いは、フタロシアニン色素におけるフタロシアニン核（ベンゼン環構造：原料であるフタル酸誘導体の場合、そのベンゼン環構造）に直接スルホ基が結合することはない。スルホ基を有する場合は

必ずフタロシアニン核に連結基を介して結合してなる。

【0060】なお、得られるフタロシアニン色素が、その構造中のフタロシアニン核（ベンゼン環構造）に水素原子以外の複数の置換基（溶解性基も含む）を有する場合、置換基（溶解性基も含む）の σ_p 値の総和が0.50以上であることが好ましく、より好ましくは0.55以上であり、さらに好ましくは0.60以上である。

【0061】ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0062】このように、溶解性基として、電子吸引性の大きな置換基を導入した結果、酸化電位が貴なフタロシアニン色素を得ることができるが、その酸化電位としては、1.0V (vs SCE) よりも貴であることが好ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であることがより好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であることが最も好ましい。

【0063】この酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。

【0064】本発明の測定に用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)101～118ページに記載がある。本発明では、酸化電位は、過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、直流ポーラログラフィーを用いて、作用極として炭素(GC)電極、対極として白金電極、参照極としてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあ

るが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。

【0065】本発明のフタロシアニン色素の製造方法における、フタル酸誘導体と金属誘導体との合成条件について詳細に説明する。

【0066】フタル酸誘導体と金属誘導体との使用量の比率は、モル比(金属誘導体:フタル酸誘導体)で3:1～6:1が好ましい。フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタル酸誘導体の1～100質量倍であることが好ましく、より好ましくは5～20質量倍である。フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、触媒の存在下で行われてもよい。触媒としては1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウム等が挙げられる。触媒の使用量はフタル酸誘導体1モルに対して、0.1～10倍モルであることが好ましく、より好ましくは0.5～2倍モルである。

【0067】フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、80～300℃の反応温度の範囲にて行なわれることが好ましく、より好ましくは100～250℃の反応温度の範囲、さらに好ましくは130～230℃の反応温度の範囲である。この反応温度が80℃未満であると反応速度が極端に遅くなることがあり、一方300℃を超えると得られるフタロシアニン色素の分解が起こる可能性がある。また、反応時間は2～20時間の範囲が好ましく、より好ましくは5～15時間の範囲、さらに好ましくは5～10時間の範囲である。この反応時間が2時間未満であると未反応原料が多く存在してしまうことがあり、一方20時間を超えると得られるフタロシアニン色素の分解が起こる可能性がある。

【0068】本発明のフタロシアニン色素の製造方法においては、これらの反応によって得られる生成物(フタロシアニン色素)は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー(例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(SEPHADEX™LH-20:Pharmacia製)等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせ

て行ない、供することができる。

【0069】また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、供することもできる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、供することもできる。

【0070】本発明のフタロシアニン色素の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、インクジェット記録用記録材料（インク）を初めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット記録用記録材料（インク）、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット記録用記録材料（インク）である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号公報などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明のフタロシアニン色素は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。

【0071】[インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット] 本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明のフタロシアニン色素を含有してなる。本発明のインクジェット記録用インクは、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件化で使用されても高い記録安定性を示す。

【0072】本発明のインクジェット記録用インクは、通常、親油性媒体や水性媒体中に本発明のフタロシアニン色素を溶解及び/又は乳化分散させることによって製造することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。

【0073】その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが

一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0074】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0075】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物；ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物；尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また前記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。従来のフタロシアニン色素では、これらの水溶性有機溶剤を用いると、これらが貧溶媒として働いて、染料の中の溶解性が低い成分、例えば先に述べたスルホ基が1乃至2個しか導入されていない成分が長期の保存中に析出し、ヘッドの目詰まりを引き起こしたり印字画質を劣化させることがあったが、本発明のフタロシアニン色素は溶解性に優れるため、そのような問題を克服できる。

【0076】浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0077】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリ

アゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0078】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0079】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.0質量%使用するのが好ましい。

【0080】pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット記録用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0081】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力は25～70mPa・sが好ましい。さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホ

ン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0082】消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0083】本発明のインクジェット記録用インクにおいては、フタロシアニン色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号公報、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解したフタロシアニン色素を水性媒体中に分散することが好ましい。フタロシアニン色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。前記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号の各公報、特願2000-87539号に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0084】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレ

ングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ペンタングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。従来のフタロシアニン色素では、これらの水溶性有機溶剤を用いると、これらが貧溶媒として働いて、染料の中の溶解性が低い成分、例えば先に述べたスルホ基が1乃至2個しか導入されていない成分が長期の保存中に析出し、ヘッドの目詰まりを引き起こしたり印字画質を劣化させることがあったが、本発明のフタロシアニン色素は溶解性に優れるためそのような問題を克服できる。

【0085】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができる。また、これらの色調インクを本発明のフタロシアニン色素と併用することで、広範囲な可視領域の色調を出すことができ、さらにブラック色調インクも用いてもよい。これらの色調インクに適用可能な各色の色素(染料や顔料等)を以下に示す。

【0086】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフ

トール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類;開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0087】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料;シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料;他のフタロシアニン染料;アントラキノ染料;インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0088】適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。前記各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであつてもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであつてもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであつてもよい。

【0089】本発明のインクジェット記録用インクにおいて、フタロシアニン色素は、インクジェット記録用インク100質量部に対して、2質量部~10質量部含有するのが好ましい。

【0090】本発明のインクジェット記録用インクは、その色素濃度の異なる2種以上を用いてインクジェット記録用インクセットとしても用いることができる(本発明のインクジェット記録用インクセット)。近年、インクジェット記録方式においては、高画質を得るために、同色の色素で印字濃度が異なるように、濃淡の2色インク、あるいは3段階の色素濃度のインクをセットで使用するようになってきている。前記フタロシアニン色素は、溶解性に優れ高濃度に溶解しても溶解安定性が優れるため、これらの多段階濃度のインクセットに使用することが特に好ましい。前記フタロシアニン色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となつて

【0091】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記本発明のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料上に画像を記録する方法である。

【0092】画像を記録させる受像材料は、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0093】受像材料には、画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を用いてもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよい。したがって添加する場所も受像材料中であっても、前記本発明のインクジェット記録用インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0094】受像材料として、特に好ましくは支持体上に、白色顔料を含むインク受容層を有するものが、良好な色相で、画質の高い画像を形成することができる観点から好ましい。支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレ

ン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0095】インク受容層には、白色顔料が含まれるが、通常、これら顔料は水性バインダーに分散されてなる。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0096】水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサライド、ポリアルキレンオキサライド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0097】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動態化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同41938

00号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0098】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0099】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系や、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0100】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0101】受像材料には、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬パーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系ブ

ラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0102】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0103】受像材料の構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0104】本発明のインクジェット記録方法は、特に制限なく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0105】〔容器〕本発明の容器は、前記本発明のインクジェット記録用インクが収容されてなる容器であり、例えば、インクジェット記録装置に装着可能なカートリッジやボトル等が挙げられる。また、前記本発明の容器をインクタンク部に装着したインクジェット記録装置は、前記フタロシアニン色素が、長期間容器や装置内に保存され環境の種々の条件化にさらされても、溶解性に優れているので、溶解性の低い成分が析出する問題が生じ難くなる。

【0106】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0107】以下に、前記具体的化合物2、3、4、5の合成例を示す。

【合成例1】

(化合物2の合成) 窒素気流下、4-ニトロフタロニトリル26.0gを200mLのDMSO (ジメチルスルホキシド) に溶解し、内温20℃で攪拌しながら30.3gの3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウムを添加し、続いて24.4gの無水炭酸ナトリウムを徐々に添加した。更に反応液を攪拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。その後20℃まで冷却し、反応液をヌッチェでろ過し、ろ液を1500mLの酢酸エチルにあげて晶析し、引き続き室温で30分間攪拌し、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、酢酸エチルで洗浄後、乾燥した。得られた粗結晶をメタノール/酢酸エチルから再結晶して、化合物E: 4-(3-スルホプロピルスルフェニル) フタロニトリルのNa塩42.5gを得た。

【0108】化合物A42.0gを300mLの酢酸に溶解し、内温20℃で攪拌しながら2.5gの $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加した後、水浴し内温10℃まで冷却した。引き続き32mLの過酸化水素水(30%)を発熱に注意しながら徐々に滴下した。更に、内温15~20℃で30分間攪拌した後に、反応液を内温60℃まで加温して、同温度で1時間攪拌した。その後20℃まで冷却し、反応液に1500mLの酢酸エチルを注入し、引き続き同温度にて30分間攪拌し、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、200mLの酢酸エチルで洗浄後乾燥した。得られた粗結晶はメタノール/酢酸エチルを用いて加熱洗浄して精製して、化合物F: 4-(3-スルホプロピルスルホニル) フタロニトリルのNa塩40.0gを得た。

【0109】窒素気流下、4-ニトロフタロニトリル26.0gを200mLのDMF (ジメチルホルムアミド) に溶解し、内温20℃で攪拌しながら29.3gの3-カルボキシベンゼンスルフィニル誘導体を添加した後、42mLのトリエチルアミンを徐々に添加した。更に反応液を攪拌しながら、80℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。その後20℃まで冷却し、反応液を塩酸35mLを加えた水1000mL中にあげて晶析し、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、水で洗浄後乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルから再結晶して、化合物G: 4-(3-カルボキシフェニルスルホニル) フタロニトリル33.2gを得た。

【0110】冷却管のついた三つ口フラスコに、n-アミルアルコール70mLを入れ、そこに化合物F5.0g、化合物G1.6g、塩化銅1.0gを添加し、攪拌しながら室温で7.0mLの1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)を滴下した。引き続き、反応液を内温100℃まで加温して、同*

ーインク液Aの組成-

*温度で10時間攪拌した。その後、40℃まで冷却し、50℃の加温したメタノール250mLを注入して、還流下で1時間攪拌した。次に、反応液を室温まで冷却した後、得られた固体をヌッチェでろ過し、200mLのメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した100mLの1M塩酸水溶液に加え、未反応の銅塩を溶かし出した。不溶物をろ過した後、ろ液に300mLのメタノールを滴下して晶析した後、得られた粗結晶をヌッチェでろ過し、200mLのメタノールで洗浄した。粗結晶を50mLの水に溶解させた後、水溶液を攪拌しながら、酢酸ナトリウムの飽和メタノール溶液100mLを徐々に添加して造塩した。更に攪拌しながら還流温度まで加温し、同温度で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄した。引き続き、80%メタノール100mLに得られた結晶を加え、1時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、得られた結晶を70%メタノール水溶液100mLに加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノール100mLで洗浄後乾燥して、化合物2の青色結晶を3.2g得た。化合物2の20℃における水への溶解度は29%(W/V)であった。(W/Vは水1mL当りに溶解しうる色素質量(g)を表す。)

【0111】【合成例2】

(化合物3の合成) 化合物2の合成において、合成した化合物F及びGのn-アミルアルコール70mLに対する添加量を、化合物Fは3.4g、化合物Gは3.2gに変更した以外は、化合物2の合成と同様にして、化合物3を合成した。化合物3の20℃における水への溶解度は24%(W/V)であった。

【0112】【合成例3】

(化合物4の合成) 化合物2の合成において、合成した化合物F及びGのn-アミルアルコール70mLに対する添加量を、化合物Fは1.7g、化合物Gは4.8gに変更した以外は、化合物2の合成と同様にして、化合物4を合成した。化合物4の20℃における水への溶解度は21%(W/V)であった。

【0113】【合成例4】

(化合物5の合成) 化合物2の合成において、合成した化合物F及びGのn-アミルアルコール70mLに対する添加量を、化合物Fは6.0g、化合物Gは0.8gに変更した以外は、化合物2の合成と同様にして、化合物5を合成した。化合物5の20℃における水への溶解度は32%(W/V)であった。

【0114】【実施例1】

(水性インクの調製) 下記の成分を30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8 μm 、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

- ・色素（具体的化合物例2）
- ・ジエチレングリコール
- ・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル
- ・グリセリン
- ・ジエタノールアミン
- ・水

【0115】前記アゾ色素を、下記表7に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Kを調製した。

【0116】比較例として下記試料を用いた。

比較染料1：特開2000-303009の合成例2の化合物

比較染料2：C. I. Direct Blue 86

比較染料3：C. I. Direct Blue 87

比較染料4：C. I. Direct Blue 199

【0117】（画像記録及び評価）インク液A～Iを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。

【0118】＜色相＞目視にて下記基準で評価した。

〔判定基準〕

○：色相が最良

△：良好である。

×：不良である。

【0119】＜光堅牢性＞記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC. 165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(Ci - Cf) / Ci\} \times 100\%$ ）を算出し、下記基準で評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。

【0120】〔判定基準〕反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。

○：いずれの濃度においても色素残存率が90%以上である。

△：2点の濃度で色素残存率が90%未満である。

×：いずれの濃度においても色素残存率が90%未満である。

【0121】＜耐オゾンガス性＞記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に72時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃

5質量部

9質量部

9質量部

7質量部

1質量部

70質量部

度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として下記基準で評価した。尚、ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

【0122】〔判定基準〕反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。

○：何れの濃度でも色素残存率が70%以上である。

△：1又は2点の濃度で色素残存率が70%未満である。

×：何れの濃度でも色素残存率が70%未満である。

【0123】＜インク保存安定性＞インクについて保存安定性および目詰まり回復性の試験を実施することで染料の溶解性を評価した。インク保存安定性は、インク液A～Kをポリエチレン製容器に入れ、-20℃および、70℃の条件下で3か月間保存し、保存前後の不溶物析出の有無を調べ、下記基準で評価した。

【0124】〔判定基準〕経時後の記録液を試験管にとり目視で観察した。

○：不溶分が全く認められない状態である。

△：不溶分が少量認められる状態である。

×：不溶分が目立ち、実用レベルでない状態である。

【0125】＜目詰まり回復性＞プリンターに各インクを充填し、キャップをしない状態で40℃の環境に1ヶ月間放置し、放置後、全ノズルが正常吐出するまでに要するクリーニングの動作回数から、下記基準で評価した。

【0126】〔判定基準〕

A：クリーニング2回以内で復帰する。

B：クリーニング3～5回で復帰する。

C：クリーニング6回以上で復帰する。

NG：復帰しない。

【0127】＜溶解度＞溶解度は化合物の20℃における水への溶解度（%）であり、W/Vは水1mL当りに溶解しうる色素質量（g）を表す。

【0128】

【表7】

インク	色素	色相	光堅牢性	耐オゾン ガス性	インク保存 安定性	目詰まり 回復性	溶解度 (%, w/v)
A	化合物例2	○	○	○	○	A	29
B	化合物例6	○	○	○	○	A	26
C	化合物例16	○	○	○	○	A	31
D	化合物例23	○	○	○	○	A	25
E	化合物例29	○	○	○	○	A	33
F	化合物例30	○	○	○	○	A	28
G	化合物例32	○	○	○	○	A	24
H	比較染料1	○	△	×	×~△	B	21
I	比較染料2	△~○	△	×	×	NG	7
J	比較染料3	○	△	×	×~△	C	20
K	比較染料4	○	△	×	×~△	C	16

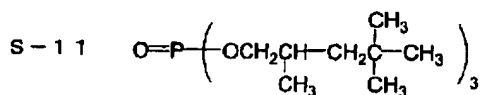
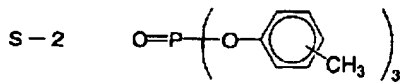
【0129】表7に示すように、インク液A~Gから得られたシアン画像は、インク液H~Kから得られたシアン画像よりも堅牢性が高く、特に耐オゾンガス性には顕著な差が認められた。また、本発明の調製法によるインク液は、厳しい保存条件に曝されても低溶解成分の析出による印字の悪化が無く、インク保存安定性、および目詰まり回復性に優れる事が判った。

【0130】〔実施例2〕

(試料201の作製) シアン色素(具体的化合物例43; 油性染料) 4.83g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒(s-2) 4.22g、下記高沸点有機溶媒(s-11) 5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600bar(60MPa)の圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465(Air Products & Chemicals社)7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0131】

【化4】



【0132】(試料202~204の作製) 試料201のシアン色素(具体的化合物例43; 油性染料)を下記表8のシアン色素(油性染料)に変更した以外は、試料201と同様に試料202~204を作製した。

【0133】比較染料5は、WO 00/08103に記載された方法に従って銅フタロシアニンから銅フタロ

シアニンテトラスルホニルクロライド体を誘導し、ついで4-オクチルアニリンと反応させて調製した。

【0134】こうして得られた試料201~204及び比較試料について乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装株式会社)を用いて測定した。更に、インク試料201~204及び比較試料について下記評価を行った。尚、「色調」、「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製; PM-700C)でフォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製; インクジェットペーパー、フォトグレード)に画像を記録した後で評価したものである。

【0135】<色相>記録した画像の390~730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定義した。

【0136】[判定基準]

好ましいa*: 7.6以上、

好ましいb*: -3.0以上0以下

A: a*、b*ともに好ましい領域

B: a*、b*の一方のみ好ましい領域

C: a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0137】<光堅牢性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC. I 65)を用いて、キセノン光(85000lx)を10日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として下記基準で評価した。

【0138】[判定基準] 反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。

A: 何れの濃度でも色素残存率が80%以上である。

B: 1又は2点が80%未満である。

C: 何れの濃度でも色素残存率が80%未満である。

【0139】<耐オゾンガス性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として下記基準で評価し

た。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

【0140】〔判定基準〕

A：何れの濃度でも色素残存率が70%以上である。

B：1又は2点が70%未満である。

C：何れの濃度でも色素残存率が70%未満以上であ *

試料	色素	平均粒子サイズ	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性	インク保存安定性	目詰まり回復性
201	化合物例43	51nm	A	A	A	O	O
202	化合物例48	55nm	A	A	A	O	O
203	化合物例51	59nm	A	A	A	O	O
204	化合物例58	60nm	A	A	A	O	O
インクL	比較染料5	69nm	B	B	C	X	NG

【0143】表8から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調、光及びオゾンガスに対する堅牢性、インク保存安定性、および目詰まり回復性に優れたものであった。

【0144】〔実施例3〕実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターB J-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0145】

【発明の効果】本発明によれば、1）三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度※

＊る。

【0141】＜インク保存安定性および目詰まり回復性＞実施例1と同じように、各インクについて保存安定性および目詰まり回復性の試験を実施することで染料の溶解性を評価した。

【0142】

【表8】

※および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する溶解性に優れた新規なフタロシアニン色素の製造方法、及び該製造方法により得られたフタロシアニン色素を用いた着色組成物を提供し、2）前記着色組成物の使用により、インク保存安定性、および目詰まり回復性に優れ、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件化で使用されても記録安定性の高い、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、前記インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、及び容器を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 9 B 47/073

C 0 9 B 47/08

47/08

67/20

G

67/20

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA02 BA51 BA55

4C050 PA12 PA13 PA15

4C072 BB04 CC04 CC13 EE09 FF16

GG01 HH02

4J039 BC60 GA24